

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

AA- 1989-037242/198905|

XR- < XRAM: C89-016511|

TI- Liq. curable resin compsn. = contg. polyurethane with polyoxyalkylene structure, ethylenically unsatd. monomer (meth)acrylate and polymerisation initiator|

PA- DESOTO INC (DESP ); JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JAPS )|

NC- 001|

NP- 002|

PN- JP 63312309 A 19881220 JP 87146823 A 19870612 198905 B|

PN- JP 2522663 B2 19960807 JP 87146823 A 19870612 199636|

AN- < LOCAL> JP 87146823 A 19870612; JP 87146823 A 19870612|

AN- < PR> JP 87146823 A 19870612|

FD- JP 63312309 A

FD- JP 2522663 B2 C08F-290/00 Previous Publ. patent JP 63312309|

LA- JP 63312309(10); JP 2522663(7)|

AB- < BASIC> JP 63312309 A

The resin compsn. contains 65-90 wt.% of (A) polyurethane having a polyoxyalkylene structure consisting of at least two types of 2-6C oxoalkylene gps. and ethylenically unsatd. gp., 2-20 wt.% of (B) ethylenically unsatd. monomer having at least one amino gp in the molecule 2-20 wt.% of (C) (meth)acrylate of formula (I) and 0.1-10 wt.% of (D) polymerisation initiator. In formula, R1=H or CH3; R2=H or 1-12C alkyl gp.; R3=2-6C alkylene gp.; n=1 to 2 on ave.

(A) is obtd by interaction of diol having the specified polyoxyalkylene structure, cpd. having ethylenically unsatd. gp. and diisocyanate. Pref. diol is e.g. polyoxypropylene-polyoxytetramethylene glycol obtd by copolymerisation of propylene oxide and tetrahydrofuran in a ratio of 60:40 to 5:95 by wt. The polymer has a number ave mol wt. of 3,000-10,000, pref. 3,500-8,000 and contains 50-95 (pref. 70-90) wt.% of the specified polyoxyalkylene structure and 0.5-10 (pref. 1-8) wt.% of the ethylenically unsatd. gp. Pref. (B) and N-vinyl pyrrolidone N-vinyl caprolactam and acryloyl morpholine. Pref. (C) is phenoxyethyl acrylate.

ADVANTAGE - The liq curable resin compsn. has strong adhesion to optical fibre and forms cured product with a Young's modulus of below 5 kg/mm<sup>2</sup> even at about -40 deg.C. It is suitable as covering material for optical fibre.

Dwg 0: 0|

DE- < TITLE TERMS> LIQUID; CURE; RESIN; COMPOSITION; CONTAIN; POLYURETHANE; POLYOXYALKYLENE; STRUCTURE; ETHYLENIC; UNSATURATED; MONOMER; METHO; ACRYLATE; POLYMERISE; INITIATE|

DE- < ADDITIONAL WORDS> POLYMETHACRYLATE|

DC- A14; A25; A89|

IC- < MAIN> C08F-290/00|

IC- < ADDITIONAL> C08F-290/06; C08F-299/00|

MC- < CPI> A05-D; A05-G; A05-G03; A08-C01; A08-C07|

FS- CPI||

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2522663号

(45)発行日 平成8年(1996)8月7日

(24)登録日 平成8年(1996)5月31日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 290/00	MRX		C 0 8 F 290/00	MRX
290/06	MRS		290/06	MRS

発明の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願昭62-146823

(22)出願日 昭和62年(1987)6月12日

(65)公開番号 特開昭63-312309

(43)公開日 昭和63年(1988)12月20日

(73)特許権者 999999999

ディーエスエム・エヌヴィ

オランダ国, ティーイー・ヘエルレン

6411, ヘト・オーバーレーン 1

(73)特許権者 999999999

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 大高 亨

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本

合成ゴム株式会社内

(72)発明者 別所 啓一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本

合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

審査官 藤井 彰

最終頁に続く

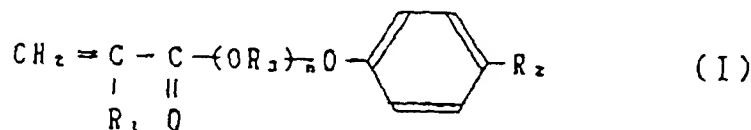
(54)【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

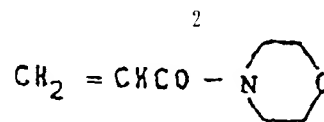
【請求項1】 (a) 炭素原子数2～6のオキシアルキレン基2種以上から構成されるポリオキシアルキレン構造およびエチレン性不飽和基を有するポリウレタン

65～90重量%

(b) 分子中にアミノ基を少なくとも1個有するエチレン性不飽和モノマー〔ただし、下記式：



〔式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基、R<sub>2</sub>は水素原子または炭素原子数1～12のアルキル基、R<sub>3</sub>は炭素原子数2～6のアルキレン基であり、nは平均値であって1～2である〕



で表わされるアクリロイルモルホリンは除く〕2～20重量%

(c) 一般式 (I) :

で表わされる (メタ) アクリレート

2～20重量%

(d) 重合開始剤

0.1～10重量%

を含有してなる液状硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は液状硬化性樹脂組成物に関し、特に光ファイバー用被覆材料として好適な液状硬化性樹脂組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

光ファイバーの製造においては、ガラスファイバーの熱溶融紡糸直後に保護補強を目的として樹脂被覆が施されている。

この樹脂被覆として、光ファイバー表面にまず柔軟な第1次被覆層を設けその外側により剛性の高い第2次被覆層を設けた構造がよく知られている。

この第1次被覆層の材料としてはポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等を主成分とする種々の液状硬化性樹脂組成物が知られている。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、光ファイバーは多様な環境下で使用されるので、例えば-40℃程度においても伝送損失が小さいことが求められる。一般に、光ファイバーの被覆材料の柔軟性が損なわれると伝送損失が増大するので、光ファイバーの第1次被覆層には-40℃程度の低温においてもヤング率が小さく柔軟であることが求められる。一方、光ファイバーの被覆材料はガラスファイバーを保護補強するものであるからその第1次被覆層にはガラスファイバ

ーとの高い密着性も要求される。

しかし、従来の第1次被覆層用の材料は、前記したものを含め、一般に、光ファイバーとの密着性を高めると低温におけるヤング率が大きくなるという問題を有している。

そこで、本発明の目的は、光ファイバー用被覆材料として用いた場合に、光ファイバーに対する密着性に優れ、しかも-40℃程度の低温においても得られる硬化物のヤング率が5kg/mm<sup>2</sup>以下と小さい液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。

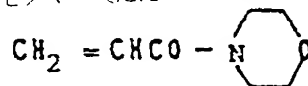
## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、前記問題点を解決するものとして、

(a) 炭素原子数2～6のオキシアルキレン基2種以上から構成されるポリオキシアルキレン構造およびエチレン性不飽和基を有するポリウレタン

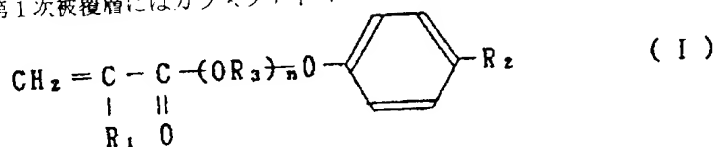
65～90重量%

(b) 分子中にアミノ基を少なくとも1個有するエチレン性不飽和モノマー（ただし、下記式：



で表わされるアクリロイルモルホリンは除く）2～20重量%

(c) 一般式 (I) :



〔式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基、R<sub>2</sub>は水素原子または炭素原子数1～12のアルキル基、R<sub>3</sub>は炭素原子数2～6のアルキレン基であり、nは平均値であって1～2である〕

で表わされる（メタ）アクリレート

2～20重量%

(d) 重合開始剤

を含有してなる液状硬化性樹脂組成物。  
を提供するものである。

本発明の液状硬化性樹脂組成物（以下、「組成物」と称す）に用いられる（a）成分であるポリウレタン（以下、「ポリマー（a）」と称す）は、炭素数2～6のオキシアルキレン基2種以上から構成されるポリオキシアルキレン構造（以下、「特定のポリオキシアルキレン構造」と称す）を有するジオール、エチレン性不飽和基を有する化合物ならびにジイソシアネートを反応させることにより得られる。

以下に、上記のポリマー（a）の製法を例示する。

## 〔製法1〕

特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールとジイソシアネートとを反応させて得られる重合体の官能基に、エチレン性不飽和基を有する化合物を反応させる

方法。

## 〔製法2〕

ジイソシアネートとエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させて得られる付加体の官能基に特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールを反応させる方法。

## 〔製法3〕

ジイソシアネート、特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールおよびエチレン性不飽和基を有する化合物を同時に反応させる方法。

上記の方法で用いられる特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、オキセタン、置換オキセタン、テトラヒドロピラン、オキセパンから選ばれる少なくとも2種の化合物を開環共重合することにより得られる。

これらの特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールのうち、プロピレンオキシドとテトラヒドロフランを重量比60:40～5:95で共重合することにより得られるポリ（オキシプロピレン-オキシテトラメチレン）構造を有するジオール、例えばポリオキシプロピレンポリオキシテトラメチレングリコール（以下、「PPTG」と称

する)が、特に好ましい。この場合、プロピレンオキシドとテトラヒドロフランの重量比(プロピレンオキシド/テトラヒドロフラン)が60/40を超えると、組成物の硬化後の耐熱性が悪くなる。また、プロピレンオキシドとテトラヒドロフランの重量比(プロピレンオキシド/テトラヒドロフラン)が5/95より小さくなると組成物の粘度が高くなる。

またポリマー(a)の製造に用いられるジオールとしては、前記特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸とを反応して得られるポリエステルジオール、前記特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールとε-カプロラクトンとを反応して得られるポリカプロラクトンジオール等を挙げることができる。

上記特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールは、例えばユニセーフ DC 1100(日本油脂(株)製)、ユニセーフ 1800(同)、ユニセーフ DCB 1100(同)、ユニセーフ DCB 1800(同)、PPTG 4000(保土ヶ谷化学)、PPTG 2000(同)、PPTG 1000(同)等の市販品としても入手することができる。

これらのポリマー(a)は1種単独で用いても2種以上併用してもよい。

これらの特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールには特定のポリオキシアルキレン構造を有さないジオールおよび/またはジアミンを、本発明の効果が失われない程度、併用することができる。

特定のポリオキシアルキレン構造を有さないジオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオール；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサングリコールのような多価アルコールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸のような多塩基酸とを反応して得られるポリエステルジオール；水酸基を1分子中に2個有する液状ポリブタジエンまたはこの化合物の水添物；ε-カプロラクトンと、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサングリコール、1,4-ブタンジオール等の2価のジオールを反応させて得られるポリカプロラクトンジオール、DN-980(日本ポリウレタン(株))、DN-981

(同)、DN-982(同)、DN-983(同)、PC-8000(米国PPG社)等の商品名で表わされるポリカーボネートジオール等を挙げることができる。

これらの特定のポリオキシアルキレン構造を有さないジオールおよびジアミンはそれぞれ1種単独で用いても、2種以上併用してもよい。

上記ジアミンとしては、例えばエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等のジアミン；ハテロ原子を含むジアミン；ポリエーテルジアミンが挙げられる。

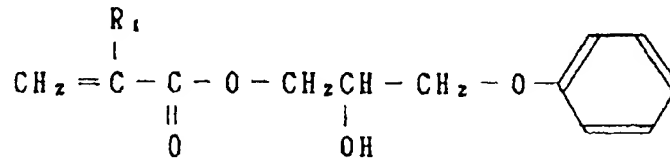
ジイソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシレンジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)等が挙げられる。

これらのジイソシアネートは1種単独で用いても、2種以上併用してもよい。

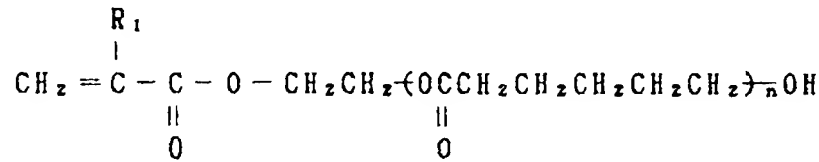
さらに、エチレン性不飽和基を有する化合物としては、例えば、水酸基、酸ハライド基またはエポキシ基を有する(メタ)アクリル系化合物を挙げることができる。

水酸基を有する(メタ)アクリル系化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパングリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタングリ(メタ)アクリレート、アルキルグリシジルエーテル、アリールグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応により得られる化合物、および下記の構造式で表わされる(メタ)アクリレートを挙げることができる。

7



8



(式中、 $R_1$ は水素原子またはメチル基であり、 $n$ は1～5である)

エポキシ基を有する(メタ)アクリル系化合物としては、(メタ)アクリル酸のグリシジルエステル等が挙げられる。

酸ハライド基を有する(メタ)アクリル系化合物としては、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸ブロマイド等の(メタ)アクリル酸ハライドを例示することができる。これらのエチレン性不飽和基を有する化合物は1種単独で用いても、2種以上併用してもよい。

次に上記製法1の好ましい実施態様を示す。

特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールの水酸基1当量あたりのジイソシアネートの使用量は、約0.5～2モルである。この反応においては、通常、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸 $n$ -ブチルスズ、トリエチルアミン等の触媒を反応物の総量100重量部に対して0.01～1.0重量部用いて反応を行う。この反応における反応温度は、通常、0～80℃である。

このようにして得られる中間生成物の官能基に対してエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させるが、エチレン性不飽和基を有する化合物の使用量は、該中間生成物の官能基1当量に対して約1モルであり、その反応条件は、前記の中間生成物をつくる反応条件と同様である。

次に上記製法2の好ましい実施態様を示す。

ジイソシアネート1モルに対してエチレン性不飽和基を有する化合物約1モルを製法1と同様の反応条件で反応させて得られる中間生成物の官能基1当量に対して特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオールの水酸基が約1当量となるように使用し、製法1と同様の反応条件で反応させる。

次に上記製法3の好ましい実施態様を示す。

特定のポリオキシアルキレン構造を有するジオール1モルに対してジイソシアネート0.5～2モルおよびエチレン性不飽和基を有する化合物0.5～2モルを製法1と同様の反応条件で反応させる。

上記製法1～3の実施に際しては、ジオールに対して二官能以外のポリオール、ジアミンに対して二官能以外

のポリアミンまたはジイソシアネートに対して二官能以外のポリイソシアネートを生成物がゲル化しない程度に併用することができ、通常、その併用量は、ジオール、ジアミンまたはジイソシアネート100重量部に対して5～30重量部である。ここにおける二官能以外のポリオールとしては、例えばグリセリンとプロピレンオキシドの付加生成物、グリセリン、1,2,3-ペンタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、トリ(2-ヒドロキシポリオキシプロピル)ポリシロキサン、ポリカプロラクトントリオール、ポリカプロラクトンテトラオール、1分子中に2個を超える数の水酸基を有する液状ポリブタジエンまたはこの化合物の水添物等を挙げることができる。二官能以外のポリアミンとしては、例えばジエチレントリアミン、1,2,3-トリアミノプロパン、ポリオキシプロピレンアミン等を挙げることができ、二官能以外のポリイソシアネート化合物としては、例えばポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリフェニルメタン4,4',4''-トリイソシアネート等を挙げることができる。

本発明において、ポリマー(a)の総量に対する特定のポリオキシアルキレン構造の割合は、通常、50～95重量%、好ましくは70～90重量%、エチレン性不飽和基の割合は、通常、0.5～10重量%、好ましくは1～8重量%である。

また、ポリマー(a)は、通常、数平均分子量が3000～10000であり、3500～8000であることが好ましい。この数平均分子量が、3000未満であると得られる硬化物の低温におけるヤング率が上昇し、10000を超えると組成物の粘度が上昇し光ファイバーに対する塗工性が低下する。また、ポリマー(a)の組成物中に占める割合は、65～90重量%であることが必要であり、70～85重量%であることが好ましい。この組成物中に占める割合が65重量%未満であると、低温における硬化物のヤング率が上昇し、90重量%を超えると光ファイバーに対する塗工性が低下する。

本発明の組成物に用いられる(b)成分の分子中にアミノ基を少なくとも1個有するエチレン性不飽和モノマーとしては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルア

50

ミド、オクチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート等の第3級アミノ基を有するモノエチレン性不飽和モノマーが挙げられる。これらのうち、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、比較的人間の皮膚に対する刺激が少ないので好ましい。

これらの分子中にアミノ基を少なくとも1個有するエチレン性不飽和モノマーは1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

(b) 成分の組成物中に占める割合は、2~20重量%であることが必要であり、3~12重量%であることが好ましい。この(b)成分の割合が2重量%未満であると、得られる硬化物の光ファイバーに対する密着性が低下し、20重量%を超えると、硬化物の吸水率が高くなる。

本発明の組成物に用いられる(c)成分の(メタ)アクリレートを表わす一般式(I)において、R<sub>1</sub>で表わされる炭素数1~12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、ノニル基等、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基等が挙げられ、R<sub>2</sub>で表わされる炭素数2~6のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、プチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。また、一般式(I)においてnが2を超えると得られる硬化物の光ファイバーに対する密着性が低下する。

(c)成分の一般式(I)で表わされる(メタ)アクリレートとしては、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられ、市販品としてはアロニクスM101(東亜合成(株)製)、アロニクスM111(東亜合成(株)製)等が挙げられる。

これらの(c)成分のうちではフェノキシエチルアクリレートが好ましい。

(c)成分の組成物中に占める割合は、2~20重量%であることが必要であり、3~12重量%であることが好ましい。この(c)成分の割合が2重量%未満であると、組成物の硬化速度が遅くなり、20重量%を超えると、硬化物の低温におけるヤング率が大きくなる。

本発明の組成物に用いられる(d)成分として用い得る光重合開始剤は、特に限定されず、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントロン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノ、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイルプロピルエーテル、ベンゾイルエチルエ

ーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントロン系化合物、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

本発明の組成物に使用される(d)成分として用い得る熱重合開始剤も特に限定されず、種々のものを使用することができ、例えば過酸化物、アゾ化合物を挙げることができ、具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

これらの重合開始剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、また光重合開始剤を用いる場合には必要に応じてアミン系化合物等の増感剤(光重合促進剤)を併用することができる。

(d)成分の組成物中に占める割合は、0.1~10重量%であることが必要であり、2~5重量%であることが好ましい。この(d)成分の割合が0.1重量%未満であると、組成物の硬化速度が遅くなり、10重量%を超えると、組成物の保存安定性、硬化後の耐熱耐水性が低下する。

本発明においては前記(a)~(d)成分以外にシランカップリング剤、例えばγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン等を、組成物中に含んでいてもよい。これらのシランカップリング剤の組成物中に占める割合は、通常、0.1~5重量%であり、0.3~3重量%であることが好ましい。このシランカップリング剤の割合が0.1重量%未満であると、湿度が高い場合には得られる硬化物の光ファイバーに対する密着性が低下し、5重量%を超えると、組成物の保存安定性が低下する。

また、本発明の組成物には、必要に応じて他の添加剤を使用することができ、例えば、エチレン性不飽和基を有する前記(b)、(c)成分以外の反応性希釈剤、老化防止剤、重合禁止剤、レバリング剤等を配合することができる。

エチレン性不飽和基を有する(b)、(c)成分以外の反応希釈剤は、本発明の組成物の硬化性、得られる硬化物の力学特性等に悪影響を及ぼさない範囲で使用す

ことができる。このような反応性希釈剤は、特に制限されず、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エチルジエチレングリコールアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロヘンタジエンアクリレート、ホリエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、メチルトリエチレングリコールアクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクタチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパントリオキシプロピルアクリレート、ビニルフェノール、アクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルエーテル、スチレン等が挙げられる。

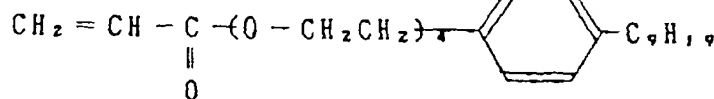
このようにして調製される本発明の組成物の粘度は、通常、1000~20000cP/25℃、好ましくは2000~10000cP/25℃であり、硬化後のヤング率は、通常、0.01~0.7kg/mm<sup>2</sup>（温度23℃）である。

本発明の組成物を光ファイバーに施して第1次被覆層を形成するには、例えば、紡糸直後にガラスファイバーの表面に組成物を硬化後の膜厚が10~200μm程度となるように適宜な方法で塗工した後、紫外線、電子線等の放射線を照射して、または加熱して組成物を硬化させればよい。

こうして得られた柔軟な第1次被覆層の外側により剛性の高い第2次被覆層を設ける場合には、さらに、第1次被覆層の上にポリアミド樹脂、液晶ポリエステル樹脂や一般の熱硬化型または紫外線ないし電子線硬化型材料、例えば、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等を塗工しこれを硬化させればよい。

#### 実施例

以下本発明を実施例により更に具体的に説明するが、



で表わされるアローニックスM113（商品名、東亜合成化学（株）製）8部を用いた以外は実施例1と同様にして、25℃における粘度が14000cPの組成物を得た。

#### 試験例

本発明は、これら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中「部」は重量部を意味する。

#### 実施例1

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアナート81.46g、ジブチル錫ジラウレート1gおよび重合禁止剤である2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール1gを仕込んだ。これに数平均分子量3700のポリオキシプロピレンポリオキシテトラメチレングリコール（商品名PPTG4000、保土谷化学（株）製）864.23gを内温を40~50℃に保持しながら2時間にわたって添加した。添加終了後、更に、40~50℃で1時間攪拌を続けた。その後、ヒドロキシエチルアクリレート54.31gを内温を40~50℃に保持しながら添加して、（a）成分である数平均分子量4300のポリマー（A）を得た。

次に上記ポリマー（A）75部に対しフェノキシエチルアクリレート8部、N-ビニルピロリドン10部、ベンジルジメチルケタール5部、7-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2部を均一に混合して、25℃における粘度が7500cPの組成物を得た。

#### 実施例2

実施例1において、フェノキシエチルアクリレートの使用量を8部から13部に、N-ビニルピロリドンの使用量を10部から5部に変えた以外は実施例1と同様にして、25℃における粘度が9500cPの組成物を得た。

#### 実施例3

実施例1において、フェノキシエチルアクリレート8部の代わりにアローニックスM101（商品名、東亜合成化学（株）製）8部を用いた以外は、実施例1と同様にして25℃における粘度が10000cPの組成物を得た。

#### 実施例4

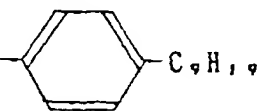
実施例1においてN-ビニルピロリドン10部の代わりにN-ビニルカプロラクタム10部を用いた以外は、実施例1と同様にして25℃における粘度が9000cPの組成物を得た。

#### 比較例1

実施例1において前記ポリマー（A）の使用量を75部から60部に、フェノキシエチルアクリレートの使用量を8部から23部に変えた以外は、実施例1と同様にして25℃における粘度が3000cPの組成物を得た。

#### 比較例2

実施例1においてフェノキシエチルアクリレート8部の代わりに式：



上記実施例および比較例で調製した各組成物について、下記の方法で基材に対する密着性および硬化物のヤング率を測定した。結果を表1に示す。

#### 50 密着性の測定

(i) 組成物を石英板上に硬化後の厚さが0.2mmとなるように塗布した後、その上に合計照射エネルギーが1J/cm<sup>2</sup>に相当する紫外線をメタルハライドランプを用いて照射し、硬化皮膜を得た。

(ii) 石英板上の硬化皮膜を幅1cmのテープ状に石英板上に残し、硬化皮膜の一端を石英板に対して垂直方向に引張って剥離させ、剥離に要する力を測定しその平均値を硬化皮膜の石英板に対する密着力として評価した。

ヤング率の測定

密着性の評価試験と同様にして石英板上に形成した硬化皮膜を幅6mmのテープ状に残し、剥離したものを試料とし、JIS K6911に規定の引張試験法により標線間25mmで23℃および-40℃におけるヤング率を測定した。

表 1

試験	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
密着力 (g)	50	20	35	30	90	8
ヤング率 23℃ (kg/mm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	—

試験	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
ヤング率 -40℃ (kg/mm <sup>2</sup> )	4	3	3	4	25	—

[発明の効果]

本発明の組成物は、種々の放射線、例えば、電子線、紫外線、可視光線等により、または加熱により硬化するものである。

本発明の組成物から得られる硬化物は、基材、例えば石英に対する密着性に優れ、しかも広い温度範囲でヤング率が小さく、例えば-40℃程度の低温においてもヤング率が5kg/mm<sup>2</sup>以下と著しく優れたものである。

したがって、本発明の組成物は、光アイバー用被覆材料として優れたものであり、また種々基材の被覆材料等としても優れたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 五十嵐 勝利  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本  
合成ゴム株式会社内  
(72)発明者 布施 和雄  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本  
合成ゴム株式会社内  
(72)発明者 クライヴ・コウデイ  
アメリカ合衆国、イリノイ州 60195,  
ハノーバー・パーク、ビクター・レイン  
1875

(72)発明者 ブライアン ハンラハン  
アメリカ合衆国、イリノイ州 60195,  
シアウムブルク、エー・ビー・ティー、  
2-0、イー・アルゴンキアン ロード  
1304  
(56)参考文献 特開 昭61-98716 (JP, A)  
特開 昭61-133275 (JP, A)  
特開 昭63-130608 (JP, A)